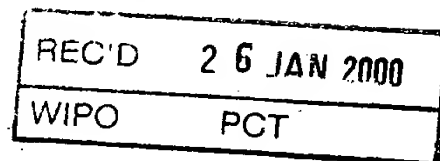


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**Bescheinigung**

EP 99/9912

4

Die H.C. Starck GmbH & Co KG in Goslar/Deutschland hat eine Patentanmeldung
unter der Bezeichnung

„Nickel-Mischhydroxid, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen
Verwendung als Kathodenmaterial in alkalischen Batterien“

am 24. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 01 G und H 01 M der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 21. Oktober 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Nietis

Aktenzeichen: 198 60 143.3

Nickel-Mischhydroxid, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung als Kathodenmaterial in alkalischen Batterien

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Nickel-Mischhydroxid mit Ni als Hauptelement und mit einer aufgeweiteten Schichtstruktur, ein Verfahren zu dessen Herstellung durch Kopräzipitation der Hydroxide in alkalischem Medium sowie dessen Verwendung als Kathodenmaterial in alkalischen Batterien.

10 β -Nickel(II)-hydroxid wird in alkalischen Akkumulatoren als positive Elektrodenmasse verwendet. Veränderungen bestimmter elektrochemischer Eigenschaften können durch den Einbau von Fremdionen erzielt werden.

15 Der Einbau dreiwertiger Ionen in die Nickelhydroxidmatrix in molaren Anteilen $> 20 \text{ Mol-\%}$ führt zu einer neuen Struktur. Die so veränderten Materialien haben die Struktur des Hydrotalcit und zeichnen sich gegenüber $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ durch eine aufgeweitete Schichtstruktur aus, in deren Zwischenschichten Wasser und verschiedene Anionen vorliegen. Die Schichtaufweitung allein hat grundsätzlichen Einfluß auf die Elektrochemie, in diesem Fall auf die Potentiallage und elektrochemische Nutzbarkeit der Nickelionen. Das jeweils verwendete dreiwertige Kation übt zusätzlichen
20 Einfluß auf das elektrochemische Verhalten der Materialien aus.

25 So sind einfach substituierte Varianten, die als Substituenten Fe, Mn, Co und Al enthalten, aus der Literatur bekannt. Die meisten weisen eine verbesserte Nutzung der Nickelionen bei jedoch nicht sehr ausgeprägter Stabilität auf. Andere hingegen haben zwar eine gute Zyklenstabilität, jedoch liegt die Nickelnutzung niedriger.

30 Auch die Substitution mit einer Kombination zweier verschiedener Kationen findet sich in der Literatur. So beschreibt die EP 0 793 285 A1 Nickelhydroxid-Materialien, die beispielsweise die Elemente Co oder Mn in Kombination mit Elementen wie z.B. Fe, Al, La und anderen enthalten. Co und Mn werden bei der Herstellung der Materialien in zweiwertiger Form eingesetzt, wobei im weiteren Verlauf der Herstellung

keine Oxidationsmittel verwendet werden. Bei der Herstellung durch elektrochemische (kathodische) Abscheidung findet die Ausfällung durch begleitende Wasserstoffentwicklung sogar in reduktiver Umgebung statt. Im fertigen Aktivmaterial liegt daher Co in zweiwertiger Form vor, zusammen mit dreiwertigen Kationen wie Fe, Al, La u.a.. Die Materialien werden zwar im Hinblick auf ihre Potentiallage beim Entladeprozeß und die Ladungsaufnahme bei höheren Temperaturen untersucht und beurteilt. Angaben zur Zyklenstabilität und tatsächlichen elektrochemischen Nutzbarkeit in Form von absoluten Werten fehlen vollständig. Es sind lediglich relative Kapazitäten angegeben.

In der EP 0 712 174 A2 sind Nickelhydroxide beschrieben, in denen im Unterschied zu EP 0 793 285 A1 an Stelle zweiwertiger dreiwertige Mn-Ionen als Substituenten, in Kombination mit anderen dreiwertigen Elementen wie Al, Fe und Co eingesetzt werden. Im Produkt liegt Mn in dreiwertiger Form zusammen mit Al, Fe oder Co vor, wobei möglicherweise Mn auch gleichzeitig in mehreren Oxidationsstufen nebeneinander ("gemischtvalent") im Festkörper vorhanden sein kann. Diese Mn-haltigen Materialien zeigen ausgeprägte Zyklenstabilität, die Nickelausnutzung liegt jedoch nur wenig über der herkömmlicher Nickelhydroxide. Praktisch verwertbare Hinweise, daß der Einsatz anderen gemischtvalenter Systeme als Mn zu einer Verbesserung von Kapazität und Nickelausnutzung führen kann, sind diesem Stand der Technik nicht zu entnehmen..

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Nickel-Mischhydroxid zur Verfügung zu stellen, das bei guter Zyklenstabilität eine deutliche Verbesserung in der elektrochemischen Ausnutzung der Nickelionen und der massenbezogenen Kapazität zeigt. Ferner soll ein einfaches Verfahren zur Herstellung eines solchen Nickel-Mischhydroxids angegeben werden.

Diese Aufgabe wird durch ein Nickel-Mischhydroxid gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Nickel-Mischhydroxids sind in den Unteransprüchen 2 bis 6 angegeben.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Nickel-Mischhydroxid mit Ni als Hauptelement und mit einer Schichtstruktur, umfassend

- 5 a) mindestens ein Element M_a aus der Gruppe Fe, Cr, Co, Ti, Zr und Cu, das in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen, die sich hinsichtlich der Anzahl der Außenelektronen um ein Elektron unterscheiden, vorliegt;
- 10 b) mindestens ein in der 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegendes Element M_b aus der Gruppe B, Al, Ga, In und Se (Seltenerdmetalle, vorzugsweise Sc, Y oder La);
- c) ~~wahlweise~~ mindestens ein in der 2-wertigen Oxidationsstufe vorliegendes Element M_c aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba und Zn;
- 15 d) ~~neben dem Hydroxid~~, mindestens ein zusätzliches Anion aus der Gruppe Halogenide (vorzugsweise Fluorid oder Chlorid), Carbonat, Sulfat, Acetat, Oxalat, Borat und Phosphat in einer zur Wahrung der Elektroneutralität des Mischhydroxids ausreichenden Menge; und
- 20 e) Hydratationswasser in einer die jeweilige Struktur des Mischhydroxids stabilisierenden Menge.

Überraschenderweise hat sich gemäß der Erfindung gezeigt, daß gerade dann besonders zyklenstabile Nickel-Mischhydroxide mit deutlich gesteigerter Nickelausnutzung erhalten werden, wenn außer Nickel noch mindestens zwei weitere Kationen in der Nickelhydroxidmatrix vorhanden sind, von denen das eine (M_a) aus der Gruppe Fe, Cr, Co, Ti, ~~Zr~~ und Cu gewählt ist, wobei dieses in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen, die sich hinsichtlich der Anzahl der Außenelektronen um ein Elektron unterscheiden, das heißt in definiert gemischtvalenter Form, vorliegt, und das andere

25

30

(M_b) aus der Gruppe B, Al, Ga, In und SE (Seltenerdmetalle) in der fixen 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegt.

5 In Halbzellentests zeigt ein solches Material sehr gute Zyklenstabilität, wobei eine maximale elektronische Ausnutzung von 1,5 Elektronen pro Nickelion erreicht wird.

In Vollzellentests zeigt dieses Material bei einer Messung über 100 Zyklen eine Ausnutzung von konstant 1,5 Elektronen pro Nickelion, was einer spezifischen Kapazität von mehr als 260 mAh/g entspricht.

10

Die erfindungsgemäßen Nickelhydroxidmaterialien übertreffen solche, in denen die beiden Zusatzkationen (Ni-Substituenten), wie in EP 0 793 285 A1 beschrieben, in jeweils einheitlicher Oxidationsstufe vorliegen, wie ein elektrochemischer Vergleich im nachfolgenden Beispielteil zeigt. Sie übertreffen auch solche Nickelhydroxidmaterialien, bei denen gemäß der EP 0 712 174 A2 ein Zusatzkation beispielsweise 3-wertiges Al oder Co und das andere Zusatzkation Mn ist, das gleichzeitig in unterschiedlichen Oxidationsstufen nebeneinander vorliegen kann.

15

20

Die erfindungsgemäßen Nickelhydroxidmaterialien können in für den Einsatz in Sekundärbatterien günstigen Dichten hergestellt werden, die denen von β -Nickelhydroxiden regulärer Morphologie entsprechen.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, kann angenommen werden, daß mehrere Effekte für diese Verbesserungen verantwortlich gemacht werden können:

25

1. Es wird angenommen, daß beim Vorliegen der verschiedenen Ni-Substituenten M_b(III), M_a(III) und M_a(II) in dem Material Gitterstörungen entstehen. Liegt beispielsweise das Element M_a in den Oxidationsstufen (III)/(II) vor, läßt sich über das M_a(III)/M_a(II)-Verhältnis der Anteil der dreiwertigen Kationen und damit die Ladung der Hauptschicht steuern. Mit dieser hängen Anionen- und Wassergehalt der Struktur zusammen. Bei Hydrotalcitverbin-

30

dungen sind die Anionen in der Zwischenschicht rein elektrostatisch gebunden. Liegt, wie im erfindungsgemäßen Material, ein Substituent aber zu einem definierten Anteil auch in zweiwertiger Form vor, so ist vorstellbar, daß in diesen Domänen die Anionen (beim Vorliegen der α -Struktur) wie in basischen Salzen gebunden, d.h. direkt mit der Hauptschicht verknüpft sein können. Hierdurch werden anisotrope Gitterstörungen induziert (u.a. Schichtverschiebungen), die sich positiv auf die Aktivität des Materials auswirken können. Auch bei elektrochemischer Belastung bleiben Gitterfehler der Ausgangsstruktur und damit die Aktivität der Masse über längere Zeit erhalten.

5

10

2. Möglich ist auch, daß z.B. Co(II)-Ionen, die sich in den Randbereichen befinden, bei Anwendung des Materials als Elektrodenmasse in der Elektrode über einen Lösungs-Rekristallisationsprozeß eine Art Cobaltbeschichtung auf der Partikeloberfläche ausbilden könnten, was, neben den oben genannten Überlegungen, die Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften über eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit erklären kann.

15

20

Bevorzugt beträgt der Anteil des Ni in dem erfindungsgemäßen Nickel-Mischhydroxid 60 bis 92 Mol-%, weiter bevorzugt 65 bis 85 Mol-% und insbesondere bevorzugt 75 bis 80 Mol-%. In anderen Worten, beträgt der Gesamtanteil der Elemente M_a , M_b und M_c bevorzugt 40 bis 8 Mol-%, weiter bevorzugt 35 bis 15 Mol-% und insbesondere bevorzugt 25 bis 20 Mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Ni, M_a , M_b und M_c .

25

Der Anteil des gemischtvalent vorliegenden Metalls M_a beträgt bevorzugt 10 bis 50 Mol-%, weiter bevorzugt 20 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Elemente M_a , M_b und M_c .

30

Der Anteil des wahlweise eingesetzten Dotierungselements M_c beträgt vorzugsweise 1 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Elemente M_a , M_b und M_c .

Der Oxidationsgrad α des gemischtvalent vorliegenden Elements M_a , definiert gemäß der folgenden Formel (I), liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,99, weiter vorzugsweise 0,1 bis 0,9, am meisten bevorzugt 0,25 bis 0,75.

$$\alpha = \frac{M_a^{+(x+1)}}{M_a^{+(x+1)} + M_a^{+x}} \quad (I),$$

worin $M_a^{+(x+1)}$ die Molmenge des Elements M_a in der höheren Oxidationsstufe, M_a^{+x} die Molmenge des Elements M_a in der niedrigeren Oxidationsstufe und x eine Zahl zwischen 1 und 3 bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Nickel-Mischhydroxide werden geeigneterweise in Pulverform vorgesehen, wobei die durchschnittliche Teilchengröße der Pulver vorzugsweise 0,5 bis 1000 μm , besonders bevorzugt 2 bis 100 μm beträgt.

- 15 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Nickel-Mischhydroxide, umfassend das Umsetzen der zur Erzielung der jeweiligen Mischhydroxide erforderlichen Reaktionskomponenten in Form von wasserlöslichen Salzen des Ni und der Elemente M_a , M_b und wahlweise M_c in einem basischen, wäßrigen Medium zur Kopräzipitation hydroxidischer Reaktionsprodukte unter Bildung einer homogenen Suspension dieser Reaktionsprodukte, wobei entwe-
- 20 der wasserlösliche Salze des Elements M_a in unterschiedlichen Oxidationsstufen eingesetzt werden oder ein wasserlösliches Salz des Elements M_a in der niedrigeren Oxidationsstufe eingesetzt und eine partielle Oxidation bis zum Erreichen des erwünschten Verhältnisses zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen des
- 25 Elements M_a durchgeführt wird oder ein wasserlösliches Salz des Elements M_a in der höheren Oxidationsstufe eingesetzt und eine partielle Reduktion bis zum Erreichen des erwünschten Verhältnisses zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Elements M_a durchgeführt wird, Abtrennen des Wassers von der Suspension und Trocknen der Reaktionsprodukte.

Die erfindungsgemäßen Mischhydroxide können sowohl in sphärischer als auch regulärer (nicht-sphärischer) Morphologie hergestellt werden, wobei im erstgenannten Fall die Umsetzung vorteilhafterweise in Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumsalzen durchgeführt wird.

Die Umsetzung muß unter basischen Bedingungen, vorzugsweise bei einem pH im Bereich von 8 bis 13, durchgeführt werden.

Im Falle der Durchführung einer partiellen Oxidation des Elements M_a können für derartige Anwendungen bekannte Oxidationsmittel eingesetzt werden, wobei vorzugsweise Sauerstoff, H_2O_2 , Hypochlorit, Peroxodisulfate oder Percarbonate verwendet werden. Vorteilhafterweise kann die partielle Oxidation durch einen gesteuerten Eintrag von Sauerstoff in die sich bildende Suspension durchgeführt werden. Allgemein ist für die partielle Oxidation ein unterstöchiometrischer Einsatz von Oxidationsmitteln sinnvoll. Das erwünschte Verhältnis zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Elementes M_a kann durch eine Variation des Sauerstoffangebots (beispielsweise durch Zumischung von Reinsauerstoff zur Beeinflussung des Sauerstoffpartialdrucks), der Reaktionstemperatur und/oder des pH-Wertes gesteuert werden.

Im Falle von beispielsweise Co gelingt eine partielle Oxidation in vorteilhafter Weise durch gezielten Einsatz von Luftsauerstoff.

Im Falle von beispielsweise Fe können wasserlösliche Salze beider Oxidationsstufen bereits nebeneinander eingesetzt werden.

Im Falle der Durchführung einer partiellen Reduktion des Elements M_a können für derartige Anwendungen bekannte Reduktionsmittel eingesetzt werden.

Bei Anwendung einer diskontinuierlichen Verfahrensführung (Batchprozeß) ist es zweckmäßig, nach beendeter Kopräzipitation einer Alterung über mehrere Stunden, beispielsweise 15 bis 20 Stunden, durchzuführen, bevor die weitere Aufarbeitung erfolgt.

5

Bei kontinuierlicher Verfahrensführung wird geeigneterweise die Verweilzeit so eingestellt, daß der erwünschte, gemischtvalente Zustand des Elements M_a erreicht wird. Mittlere Verweilzeiten von mehreren Stunden, beispielsweise 5 Stunden, haben sich hierbei als zweckmäßig erwiesen.

10

In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 das Zyklenverhalten der in den Beispielen erhaltenen Probe A und der Vergleichsproben E, F und M im Halbzellentest;

15

Fig. 2 die Ladekurve der Probe A im 10. Zyklus;

Fig. 3 die Entladekurve der Probe A um 10. Zyklus; und

20

Fig. 4 das Röntgenbeugungsspektrum der Probe A.

Das erfindungsgemäße Nickel-Mischhydroxid wird vorzugsweise als Bestandteil von Kathodenmassen in alkalischen Batterien, wie in Ni/Cd- als auch Ni/MH-Batterien, zusammen mit dem Fachmann bekannten Aktivatoren und Hilfsstoffen eingesetzt.

25

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

A) Herstellung verschiedener Nickel-Mischhydroxide

Beispiel 1

5 Probe A: (3:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,188}\text{Co}_{0,063}(\text{OH})_2 \cdot m \text{Co}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

10 0,1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,025 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0083 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml H_2O gelöst und unter starkem Rühren (Rührgeschwindigkeit 400 U/min) zur Begünstigung eines erhöhten Luftsauerstoffeintrags in eine Vorlage aus 0,02 mol $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ in 500 ml Wasser (pH = 12,5; 75°C) über einen Zeitraum von 2 h zudosiert. Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 3 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 18 h wird die Suspension über einen Druckfilter, filtriert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Anschließend wird das Produktgemisch auf 750 ml
15 verdünnt und sprühgetrocknet.

Beispiel 2

20 Probe B: (3:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,188}\text{Co}_{0,063}(\text{OH})_2 \cdot m \text{Co}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

10 mol $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 1,25 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ und 0,83 mol $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ werden in 9 l H_2O gelöst. Die Lösung wird mit H_2SO_4 auf pH = 1 eingestellt, auf 75°C erwärmt und unter starkem Rühren (400 U/min) zur Begünstigung eines erhöhten Luftsauerstoffeintrags in eine Vorlage aus 15,58 mol $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$ in 25 l Wasser (pH = 12,5; 65 - 70°C) dosiert (t = 70 min). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 2 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 16 h wird die Suspension über eine Membranfilterpresse abfiltriert und abgepreßt, anschließend bei 50°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Das gemahlene Zwischenprodukt wird auf einer Filternutsche portionsweise mit Wasser, Natronlauge vom pH = 12,5 und wiederum Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
30

Beispiel 3

Probe C

5

Zusammensetzung wie Probe B, jedoch kontinuierlicher Prozeß

Ansatzgröße: 180 mol (incl. 6 τ Überschuß)

Reaktorvolumen: 28 l

10

Mittlere Verweilzeit: 5 h

Volumenstrom: 5,2 l/h

Stoffstrom: 2 mol/h bezogen auf Ni^{2+}

pH: 12,5

Temperatur: 75°C

15

Ausgleichslauge: NaOH, 7 mol/l

Carbonatstrom: 1,321 mol/h

Die gesammelte Reaktionssuspension wird nach einer Alterungszeit von ca. 18 h (unter Rühren) über eine Membranfilterpresse abfiltriert und abgepreßt, anschließend bei 50°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Das (gemahlene) Zwischenprodukt wird in Wasser resuspendiert und erneut über eine Membranfilterpresse abfiltriert und gewaschen. Das gewaschene Produkt wird bei 50°C im Umlufttrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

20

25

Die Analysenergebnisse der gemäß den obigen Beispielen hergestellten Proben A bis C sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Analytik der Proben A - C

Beispiel	Ni (Gew.-%)	Al (Gew.-%)	Co(II) (Gew.-%)	Co(III) (Gew.-%)	CO ₃ (Gew.-%)	SO ₄ (ppm)	NO ₃ (ppm)	TV* 105°C/2h (Gew.-%)
Probe A	38,80	3,4	4,8	1,5	10,5	-	<2000	5,2
Probe B	39,55	4,62	3,31	1,4	9,1	6350	<4	4,94
Probe C	40,09	4,7	3,55	1,6	8,4	6800		2,20

Beispiel 4

Probe D: (3,44:1 Ni/Mg:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,70}\text{Mg}_{0,075}\text{Al}_{0,15}\text{Co}_{0,075}(\text{OH})_2 \cdot m \text{Co}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

0,1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,0107 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,025 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ + 0,0083 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O gelöst und unter starkem Rühren (400 U/min) zur Begünstigung eines erhöhten Luftsauerstoffeintrags in eine Vorlage (75°C) aus 0,02 mol K_2CO_3 + KOH in 150 ml Wasser (pH = 12,5) zudosiert (t = 10 min). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 3 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 15 h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Vergleichsbeispiel 1

Vergleichsprobe E: (3:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,188}\text{Co}_{0,063}(\text{OH})_2 \cdot m \text{Co}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

0,1 mol $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,0125 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0083 mol $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ml H_2O gelöst (N_2 -Begasung) unter starkem Rühren (400 U/min) in eine Vorlage (75°C, unter N_2 Atmosphäre) aus 0,245 mol Na_2CO_3 und NaOH in 200 ml Wasser (pH = 12,5) zudosiert. Während der Fällung und

Nachreaktionszeit (ca. 2,5 h) werden pH-Wert und Temperatur konstant gehalten. Nach einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 18h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen, anschließend bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5

Cobalt liegt in zweiwertiger Form neben Al(III) vor, wie es einem Material nach dem Stand der Technik gemäß EP 793 285 entspricht (Präzipitat).

Vergleichsbeispiel 2

10

Vergleichsprobe F: (Pyroaurit-3:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,188}\text{Co}_{0,063}(\text{OH})_2 \cdot 0,188/2$
~~*n~~ $\text{Co}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

15

0,1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,025 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0083 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,15 mol Hexamethylentetramin in 200 ml H_2O gelöst und auf pH = 4 eingestellt. Unter starkem Rühren (400 U/min) wird langsam bis zur Siedetemperatur erhitzt und solange weiteres Hexamethylentetramin in 0,075 mol Portionen (gelöst in 30 ml Wasser) zugegeben, bis eine Probe der überstehenden Lösung keine Fällung mehr mit Hexamethylentetramin zeigt. Nach einer Alterungszeit von etwa 96 h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert, mit Wasser pH neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 10,4 g (69,5 %).

20

Die Präparation erfolgte durch den Einsatz von Hexamethylentetramin unter reduzierenden Bedingungen. Reduzierende Bedingungen liegen auch bei dem kathodischen Abscheidungsprozeß, der bei Materialien nach dem Stand der Technik gemäß EP 793 285 angewendet wird, vor.

25

Beispiel 5

Probe G: (3:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,188}\text{Co}_{0,063}(\text{OH})_2 \cdot m \text{SO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

- 5 0,1 mol $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,0125 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0083 mol $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O gelöst und unter starkem Rühren (400 U/min) zur Begünstigung eines erhöhten Luftsauerstoffeintrags in eine Vorlage (75°C) aus NaOH in 150 ml Wasser (pH = 12,5) zudosiert (t = 10 min). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 15 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach
- 10 einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 17 h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

- 15 Die Herstellung erfolgte carbonatfrei und führt so zum Einbau von Sulfat- anstelle von Carbonationen in die Zwischenschicht. Eine nachträgliche partielle Carbonatisierung durch Luftzutritt- $(\text{CO})_2$ wurde zugelassen.

Beispiel 6

- 20 Probe H: (2:1 Ni:Dop., 3:1 Al:Co) $\text{Ni}_{0,66}\text{Al}_{0,248}\text{Co}_{0,0825}(\text{OH})_2 \cdot m \text{C}_6\text{H}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

- 0,1 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,0375 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0125 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O gelöst und unter starkem Rühren (400 U/min) in eine Vorlage (75°C) aus 0,02 mol $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{KOH}$ in 150 ml Wasser (pH = 12,5)
- 25 getropft (t = 3 h). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 4 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach einer Alterungszeit (unter Rühren) von ca. 15 h wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen, wobei die Suspension nie vollständig trockenfiltriert werden sollte. Anschließend wird das Produktgemisch bei 50°C/200 mbar bis zur Gewichtskon-
- 30 stanz getrocknet.

Beispiel 7

Probe I: (11:1 Ni:Dop., 2:1 Al:Co; (Überstruktur:33:2:1))

- 5 0,165 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,01 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 0,005 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 400 ml H_2O gelöst. Unter starkem Rühren (400 U/min) und Einleitung von Luftsauerstoff über eine Fritte wird die Lösung in eine Vorlage aus 0,04 mol $\text{Na}_2\text{NO}_3 + \text{NaOH}$ in 1000 ml H_2O (pH = 12,5; 75°C) dosiert (t = 3 h). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (unter Rühren) von ca. 18 h wird die
- 10 Suspension über einen Druckfilter filtriert und mit Wasser pH neutral gewaschen, das Produktgemisch anschließend auf 1500 ml verdünnt und dann sprühgetrocknet.

Beispiel 8

- 15 Probe J: (3:1 Ni:Dop., 2:1 Al:Co; (Überstruktur:9:2:1))

- 0,09 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,02 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 0,01 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in 200 ml H_2O gelöst und unter Einleiten von Sauerstoff-/Luftgemisch in eine Vorlage aus 0,02 mol Na_2CO_3 und NaOH in 500 ml Wasser (pH = 12,5; 75°C) über einen Zeitraum von 2 h eingeleitet. Während der Fällung und Nachreak-
- 20 tionszeit (ca. 3 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach 18 h Alterungszeit (unter Rühren) wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert, pH neutral gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

25 **Beispiel 9**

Probe K

- 0,09 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,02 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,0033 mol
- 30 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,0066 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gelöst und unter Rühren in eine Vorlage (35°C) aus 0,02 mol $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ in 500 ml Wasser (pH = 12,5) dosiert

($t = 2$ h). Während der Fällung und Nachreaktionszeit (ca. 3 h) werden pH und Temperatur konstant gehalten. Nach 18 h Alterungszeit (unter Rühren) wird die Suspension über einen Druckfilter filtriert, pH neutral gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Alle Schritte wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

B) Elektrochemische Charakterisierung

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Proben wurde mit fünfstündigem Lade- und Entlade-Strom in 30%iger KOH gegen Hg/HgO bei einem Ladefaktor von 1,5 zyklisiert. Die Elektrodenmasse aus Nickel-Mischhydroxid (Aktivmaterial), 33 % Graphit als Leitzusatz sowie Hydroxypropylmethylzellulose als Binder ist in Nickelschaum als Substrat eingepastiert.

Figur 1 zeigt das Zyklenverhalten von Probe A und den Vergleichsproben E und F gemäß dem Stand der Technik (EP 0 793 285) sowie von Vergleichsprobe M, einem Co(III)-, Mn(III)- und Al(III)-haltigen Nickelhydroxidpulver gemäß EP 0 712 174, im Halbzellentest.

Die Vergleichsproben E und F gemäß EP 0 793 285 enthalten, da als Ausgangsverbindungen zweiwertiges Cobalt z.B. in Kombination mit dreiwertigem Aluminium eingesetzt und weiterhin kein Oxidationsmittel verwendet wird, zweiwertige Cobalt neben dreiwertigen weiteren Zusatzkationen. Der EP 0 793 285 sind keine Angaben über Zyklenverhalten und Kapazitätswerte zu entnehmen, es wurden daher Vergleichsproben angefertigt: Die Proben E und F wurden unter Erhalt der Zweiwertigkeit für Cobalt hergestellt, einmal unter N_2 -Atmosphäre (E) und einmal unter reduzierenden Bedingungen (F), und als Stand der Technik der erfindungsgemäßen Probe A gegenübergestellt.

Wie Figur 1 zeigt, sind sowohl die Kapazitätswerte als auch das Zyklenverhalten von Probe A, in der Co(II)- neben Co(III)-Ionen vorliegen, den Materialien nach dem

Stand der Technik, in denen die Cobaltionen rein zweiwertig vorliegen, deutlich überlegen. Der positive Einfluß der Mischvalenz für Cobalt wird besonders durch Vergleich mit Probe E deutlich, die nicht unter reduzierenden Bedingungen, sondern nur unter Sauerstoffausschluß hergestellt wurde. Hier ist eine leichte Anoxidation der Oberfläche bei der Aufarbeitung vorstellbar, die die Verbesserung gegenüber dem unter reduzierenden Bedingungen hergestellten Material (Probe F) erklären könnte. Auch gegenüber Vergleichsprobe M zeigt Probe A deutliche Verbesserungen hinsichtlich Kapazität und Zyklenstabilität.

10 In den Figuren 2 und 3 ist der Potentialverlauf von Probe A dargestellt, wobei Figur 2 die Ladekurve und Figur 3 die Entladekurve im 10. Zyklus, jeweils gegen Hg/HgO, zeigt.

15 Das Röntgenbeugungsspektrum der Probe A ist in Figur 4 dargestellt. Das Material der Probe A zeigt die Reflexe des Hydrotalcittyps mit einem Schichtabstand von ca. 7,8 Å. Es liegt eine im Gegensatz zum β -Ni(OH)₂ (Brucittyp) aufgeweitete Schichtstruktur vor.

Patentansprüche

1. Nickel-Mischhydroxid mit Ni als Hauptelement und mit einer Schichtstruktur, umfassend

5

- a) mindestens ein Element M_a aus der Gruppe Fe, Cr, Co, Ti, Zr und Cu, das in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen, die sich hinsichtlich der Anzahl der Außenelektronen um ein Elektron unterscheiden, vorliegt;

10

- b) mindestens ein in der 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegendes Element M_b aus der Gruppe B, Al, Ga, In und Se (Seltenerdmetalle, vorzugsweise Sc, Y oder La);

15

- c) wahlweise mindestens ein in der 2-wertigen Oxidationsstufe vorliegendes Element M_c aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba und Zn;

20

- d) neben dem Hydroxid; mindestens ein zusätzliches Anion aus der Gruppe Halogenide (vorzugsweise Fluorid oder Chlorid), Carbonat, Sulfat, Acetat, Oxalat, Borat und Phosphat in einer zur Wahrung der Elektroneutralität des Mischhydroxids ausreichenden Menge; und

- e) Hydratationswasser in einer die jeweilige Struktur des Mischhydroxids stabilisierenden Menge.

25

2. Nickel-Mischhydroxid nach Anspruch 1, wobei der Anteil des Ni 60 bis 92 mol-%, vorzugsweise 65 bis 85 mol-%, weiter vorzugsweise 75 bis 80 mol-%, und der Gesamtanteil der Elemente M_a , M_b und M_c 40 bis 8 mol-%, vorzugsweise 35 bis 15 mol-%, weiter vorzugsweise 25 bis 20 mol-% beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Ni, M_a , M_b und M_c .

30

3. Nickel-Mischhydroxid nach Anspruch 1 und/oder Anspruch 2, wobei der Anteil des Elements M_a 10 bis 50 mol-%, vorzugsweise 20 bis 30 mol-%, beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge der Elemente M_a , M_b und M_c .

5 4. Nickel-Mischhydroxide nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Anteil des Elements M_c 1 bis 50 mol-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge der Elemente M_a , M_b und M_c .

10 5. Nickel-Mischhydroxid nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Oxidationsgrad α des Elementes M_a , definiert gemäß der folgenden Formel (I), im Bereich von 0,01 bis 0,99, vorzugsweise 0,1 bis 0,9, weiter vorzugsweise 0,25 bis 0,75, liegt:

$$\alpha = \frac{M_a^{+(x+1)}}{M_a^{+(x+1)} + M_a^{+x}} \quad (I),$$

15

worin $M_a^{+(x+1)}$ die Molmenge des Elements M_a in der höheren Oxidationsstufe und M_a^{+x} die Molmenge des Elements M_a in der niedrigeren Oxidationsstufe bedeuten, und x eine Zahl zwischen 1 und 3 ist.

20 6. Nickel-Mischhydroxid nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 in Form eines Pulvers mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1 bis 100 μm .

25 7. Verfahren zur Herstellung der Nickel-Mischhydroxide gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, umfassend das Umsetzen der zur Erzielung der jeweiligen Mischhydroxide erforderlichen Reaktionskomponenten in Form von wasserlöslichen Salzen des Ni und der Elemente M_a , M_b und wahlweise M_c in einem basischen, wässrigen Medium zur Kopräzipitation hydroxidischer Reaktionsprodukte unter Bildung einer homogenen Suspension dieser Reaktionsprodukte, wobei entweder wasserlösliche Salze des Elements M_a in

- unterschiedlichen Oxidationsstufen eingesetzt werden oder ein wasserlösliches Salz des Elements M_a in der niedrigeren Oxidationsstufe eingesetzt und eine partielle Oxidation bis zum Erreichen des erwünschten Verhältnisses zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Elements M_a durchgeführt wird oder ein wasserlösliches Salz des Elements M_a in der höheren Oxidationsstufe eingesetzt und eine partielle Reduktion bis zum Erreichen des erwünschten Verhältnisses zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Elements M_a durchgeführt wird, Abtrennen des Wassers von der Suspension und Trocknen der Reaktionsprodukte, Abtrennen des Wassers von der Suspension und Trocknen der Reaktionsprodukte.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Umsetzung bei einem pH im Bereich von 8 bis 13 durchgeführt wird.
9. ~~Verfahren nach Anspruch 7 und/oder 8, wobei die partielle Oxidation durch Verwendung von Sauerstoff, H_2O_2 , Hypochlorit, Peroxodisulfaten oder Percarbonat als Oxidationsmittel durchgeführt wird.~~
10. ~~Verwendung der Nickel-Mischhydroxide gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Kathodenmaterial in alkalischen Batterien.~~

Nickel-Mischhydroxid, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung als Kathodenmaterial in alkalischen Batterien

5

Z u s a m m e n f a s s u n g

10

Die Erfindung beschreibt ein Nickel-Mischhydroxid mit Ni als Hauptelement und mit einer Schichtstruktur, umfassend mindestens ein Element M_a aus der Gruppe Fe, Cr, Co, Ti, Zr und Cu, das in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen, die sich hinsichtlich der Anzahl der Außenelektronen um ein Elektron unterscheiden, vorliegt; mindestens ein in der 3-wertigen Oxidationsstufe vorliegendes Element M_b aus der Gruppe B, Al, Ga, In und SE (Seltenerdmetalle); wahlweise mindestens ein in der 2-wertigen Oxidationsstufe vorliegendes Element M_c aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba und Zn; neben dem Hydroxid, mindestens ein zusätzliches Anion aus der Gruppe Halogenide, Carbonat, Sulfat, Oxalat, Acetat, Borat und Phosphat in einer zur Wahrung der Elektroneutralität des Mischhydroxids ausreichenden Menge; und Hydratationswasser in einer die jeweilige Struktur des Mischhydroxids stabilisierenden Menge.

20

25

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Nickel-Mischhydroxids erfolgt durch Kopräzipitation der Hydroxide in alkalischem Medium. Die erfindungsgemäßen Nickel-Mischhydroxide zeichnen sich durch sehr hohe elektrochemische Ausnutzung der Nickelionen und hohe massenbezogene Kapazitätswerte bei sehr guter Zyklenstabilität aus und eignen sich daher mit Vorteil als Kathodenmaterial in alkalischen Batterien.

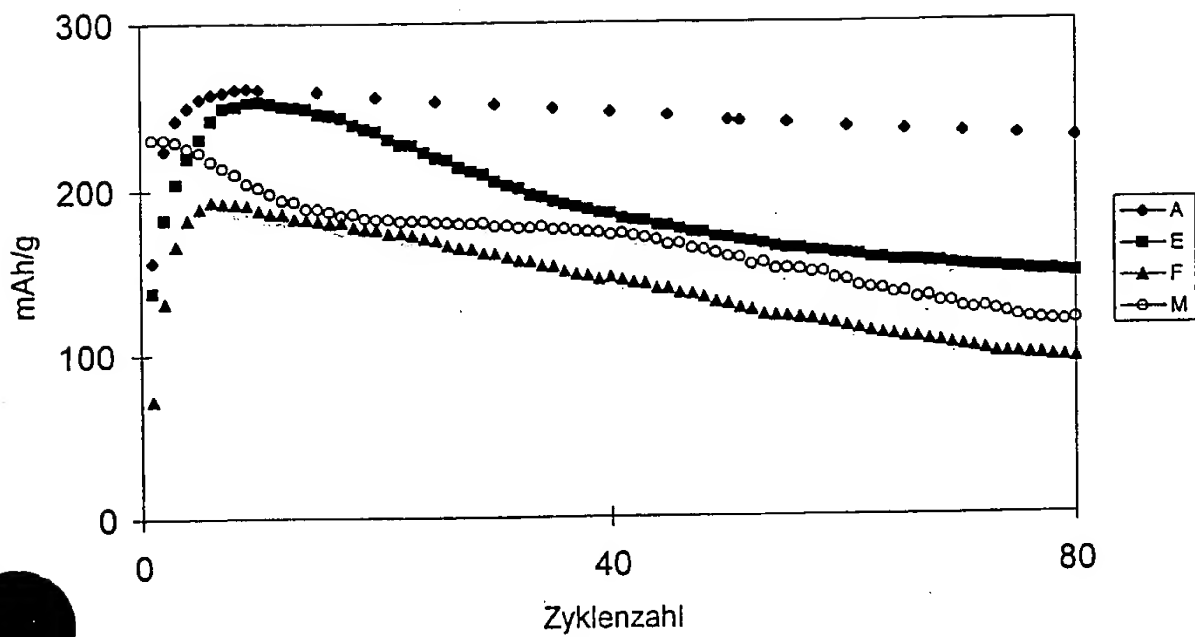


Fig. 1

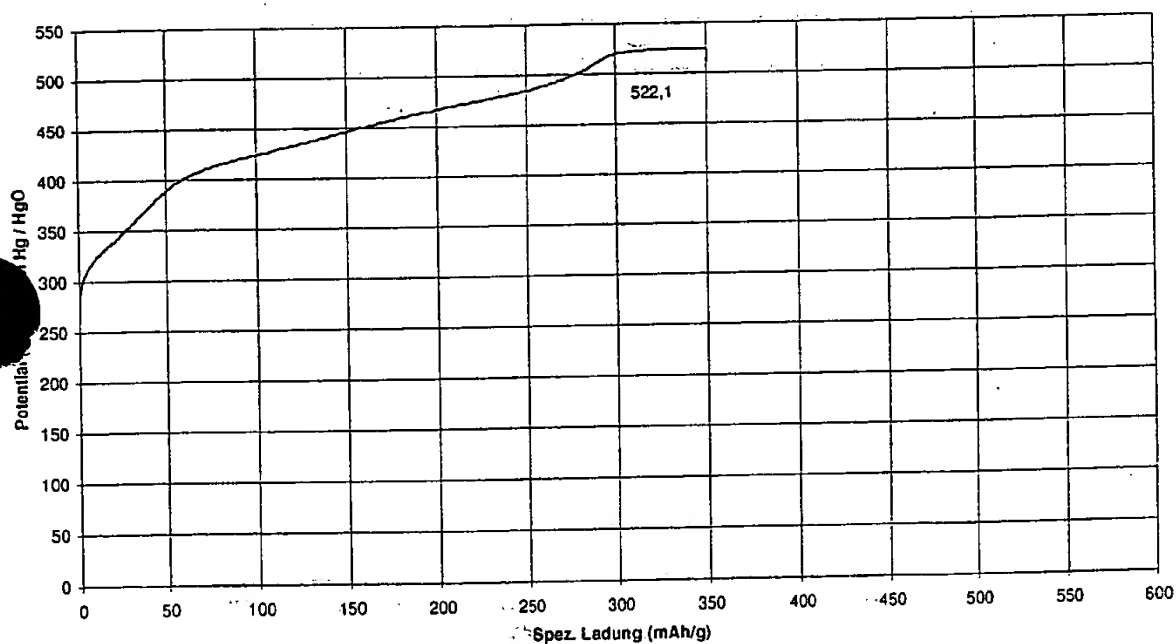


Fig. 2

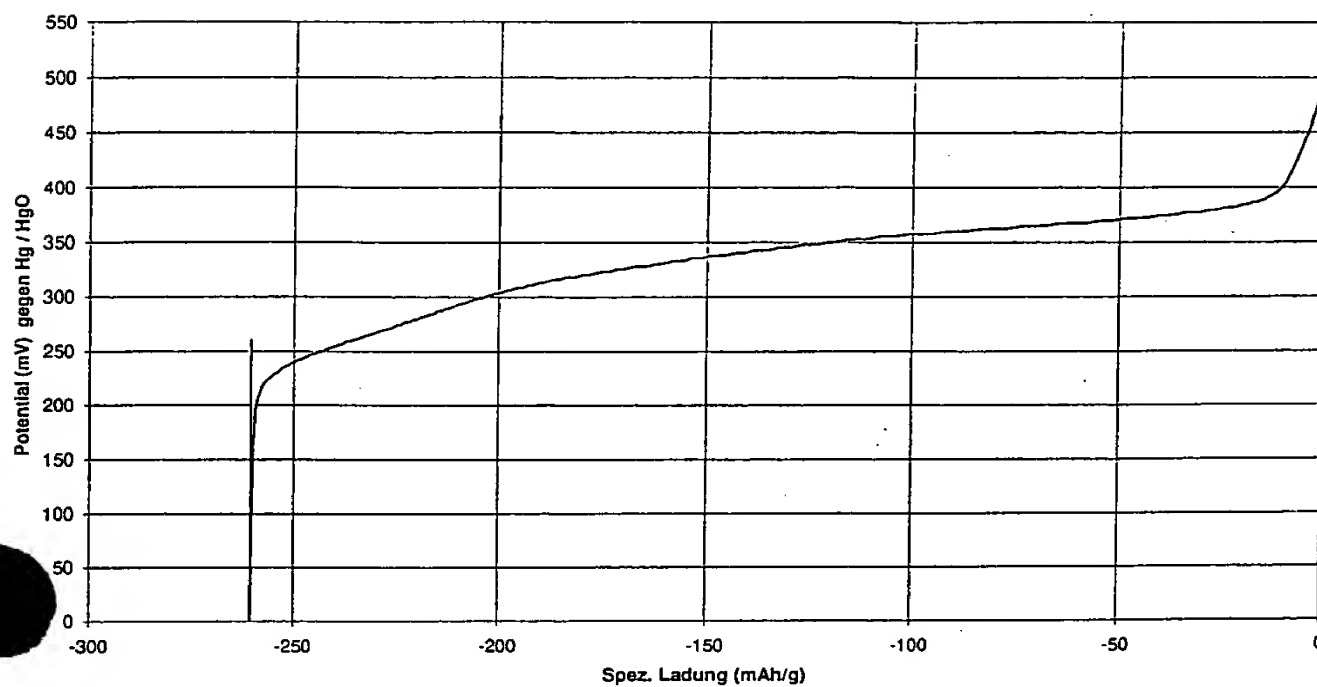


Fig. 3

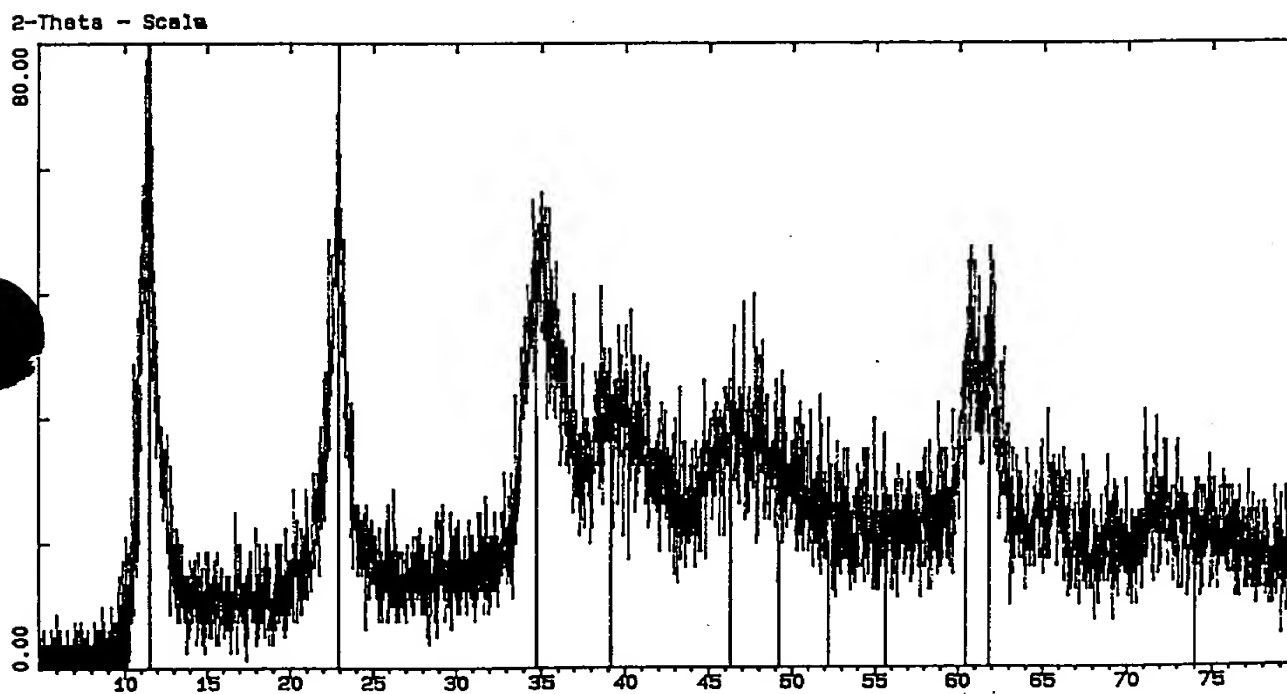


Fig. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)